ÜBER DIE KOMPLEXBILDUNG SELENHALTIGER ANIONEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

Von

Max Pritze

aus Berlin.

Tag der Promotion: 18. Juli 1908.

Referenten:
Prof. Dr. W. Nernst.
Prof. Dr. S. Gabriel.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Meinen Eltern.

Die großen Erfolge der organischen Chemie, in den homologen Reihen Gesetzmäßigkeiten aufzufinden und so der Analogie der Zusammensetzung eine Analogie der Eigenschaften an die Seite zu stellen, hat zu ähnlichen Versuchen auch auf anorganischem Gebiet geführt. Hier hatte naturgemäß das periodische System als Grundlage zu dienen. Dabei sieht man, daß die Übereinstimmung in derselben Gruppe um so größer wird, je entschiedener elektropositiv oder -negativ die dieser Gruppe angehörenden Elemente sind. So ist unter den Metalloiden die Gruppe der Halogene, die siebente des periodischen Systems, diejenige, welche die meisten Analogieen aufweist; auch in der sechsten Gruppe (O, S, Se, Te) finden sich noch zahlreiche Übereinstimmungen, während in der fünften Gruppe (N, P, As, Sb) die Analogieen schon weniger ausgesprochen sind, da der metallische Charakter zunimmt; noch mehr gilt dies von der vierten Gruppe.

Schwefel und Sauerstoff sind in vielen Verbindungen analog; besonders gut sind die Sulfosäuren des Arsens, Antimons und Molybdäns in dieser Beziehung untersucht.

Schwefel und Selen zeigen viele Analogieen, sogar vollständige Übereinstimmungen. Beispielsweise ist die Selensäure H_2SeO_4 der Schwefelsäure H_2SO_4 chemisch und physikalisch sehr ähnlich; so zersetzt die Selensäure viele organische Stoffe unter Kohlenstoffabscheidung; sie gibt mit Alkohol Äthylen, mit Glycerin Acrolein. Ihre Salze sind den Sulfaten isomorph; $Na_2SeO_4 + 10\,H_2O$ hat bei $+33^0$ ein Löslichkeitsmaximum; sie bildet Doppelsalze nach den Typen:

$$M_2'SeO_4,\ M''SeO_4,\ 6\,H_2O$$

und $M_2'SeO_4,\ M_2'''(SeO_4)_3,\ 24H_2O.$

Ferner existieren Doppelsalze nach den Formen:

$M_2'SO_4$, $M''SeO_4$, $6H_2O$ und $M_2'SeO_4$, $M''SO_4$, $6H_2O$;
$M_2'SO_4$, $M_2'''(SeO_4)_3$, $24H_2O$ und $M_2'SeO_4$, $M_2'''(SO_4)_3$, $24H_2O$,

die mit den entsprechenden Doppelsalzen der Schwefelsäure isomorph sind. Die Neutralisationswärmen beider Säuren sind fast genau gleich, z. B.:

$$2KOH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2H_2O + 31{,}40 \text{ cal},$$
$$2KOH + H_2SeO_4 = K_2SeO_4 + 2H_2O + 31{,}31 \text{ cal},$$

[Metzner][1]), ebenso bei anderen Salzen. Dagegen ist die Bildungswärme beider Säuren sehr verschieden:

$$(Se, O_3, aq) = 77{,}240 \text{ cal},$$
$$(S, O_3, aq) = 142{,}404 \text{ cal [Thomson]}^{2)}.$$

Die Säure und ihre Salze werden durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure reduziert unter Chlorentwicklung; die konzentrierte Säure zerfällt beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck größtenteils in SeO_2, H_2O und O.

Von der Schwefelsäure leitet sich durch Ersatz eines Sauerstoffatoms durch Schwefel die Thioschwefelsäure ab; ganz analog kann man sich die Selenoschwefelsäure entstanden denken:

$$O_2S{<}^{OH}_{OH}, \quad O_2S{<}^{SH}_{OH}, \quad O_2S{<}^{SeH}_{OH}.$$

Beide Säuren sind in freiem Zustande nicht bekannt; die Salze entstehen durch Auflösen von Schwefel bezw. Selen in Sulfiten und sind isomorph[3]).

Auch von einigen Thionsäuren existieren analoge selenhaltige Säuren.

Von der Trithionsäure leiten sich zwei selenhaltige Verbindungen ab:

$$H_2SeS_2O_6 \text{ und}$$
$$H_2Se_2SO_6{}^{4)}.$$

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [7] **15**, 224 [1898].

[2]) J. B. **1872**, 67.

[3]) Rathke, Journ. f. prakt. Chem. **95**, 1 [1895].

[4]) Rathke, l. c.; Schulze, Journ. f. prakt. Chem. [2] **32**, 399 [1885]. Ber. **18**, 655 [1885].

Die freien Säuren entstehen in Lösung bei Einwirkung von m Molekülen H_2SO_3 auf n Moleküle H_2SeO_3. Ist hierbei $2m > n$, so entsteht die erste Säure; ihre verdünnte Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden; in reinem Zustande ist die Säure nicht bekannt. Ist $2m < n$, so entsteht die Säure $H_2Se_2SO_6$, die viel unbeständiger ist; ihre Lösung zersetzt sich beim Erwärmen. (Ist $2m = n$, so entsteht Schwefelsäure unter Abscheidung von Selen.) Das Salz $K_2SeS_2O_6$ entsteht aus K_2SeSO_3 und $KHSO_3$, gerade wie Trithionat aus Thiosulfat und Bisulfit. Die Salzlösungen lassen sich nicht eindampfen; die Lösungen der Säuren zersetzen sich beim Stehen und am Licht.

Von der Selenpentathionsäure $H_2SeS_4O_6$ ist nur das Natriumsalz in wäßriger Lösung bekannt; es entsteht nach der Reaktion:

$$SeO_2 + 4Na_2S_2O_3 + 4HCl = Na_2SeS_4O_6 + Na_2S_4O_6 + 4NaCl + 2H_2O$$

bei genauem Einhalten der durch die Gleichung vorgeschriebenen Gewichtsverhältnisse. Das Reaktionsprodukt zeigt die Reaktionen der Pentathionate, doch wird Selen gefällt statt Schwefel[1]).

Durch Auflösen von Selen in Schwefeltrioxyd erhält man das Selensulfoxyd $SeSO_3$[2]), das dem Schwefelsesquioxyd S_2O_3 analog ist. Als nicht saures Derivat ist es beständiger als S_2O_3, es verträgt gelindes Erwärmen ohne Zersetzung und ist exotherm, während das Schwefelsesquioxyd sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam zersetzt.

Schweflige und selenige Säure sind sich gleichfalls sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich aber nach den bisherigen Forschungen durch ihre Tautomerieen. Es ist bekannt, daß die schweflige Säure in zwei Formen aufzutreten vermag, einer symmetrischen und einer unsymmetrischen:

$$OS\langle^{OH}_{OH'} \qquad O_2S\langle^{OH}_{H}.$$

Während durch rein anorganische Versuche ein Beweis hierfür nicht möglich war, gelang es durch die Darstellung

[1]) Norbis und Fay, Amer. Chem. Journ. **23**, 119 [1900]; J. B. **1900**, 1, 170.

[2]) Weber, Pogg. Ann. **156**, 547 [1875]; J. B. **1875**, 158.

von Estern, diese Tautomerie zu beweisen. Läßt man auf Schwefligsäurechlorid, Thionylchlorid, $SOCl_2$, Natriumalkoholat einwirken, so entsteht der symmetrische Ester:

$$SOCl_2 + 2NaOC_2H_5 = SO(OC_2H_5)_2 + 2NaCl.$$

Er siedet bei 161°; er wird schon durch Wasser in schweflige Säure und Alkohol verseift. Aus Silbersulfit und Jodäthyl entsteht dagegen ein anderer Ester; er siedet bei 213,4°; Kaliumhydroxyd verseift ihn nur partiell und gibt neben Alkohol das Kaliumsalz der Äthylsulfonsäure $C_2H_5SO_3H$, welche, da sie auch durch Oxydation des Äthylmercaptans C_2H_5SH entsteht, die Äthylgruppe an Schwefel gebunden enthalten muß; daraus folgt, daß dieser Ester die unsymmetrische Konstitution

$$O_2S<\begin{matrix}OC_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$$

besitzen muß, die dadurch auch für die schwefligsauren Salze wahrscheinlich gemacht ist. Bei der selenigen Säure ist diese Frage noch eine offene. Michaelis und Landmann[1]) konnten auf Wegen, die den für die schweflige Säure beschriebenen analog sind, nur den symmetrischen Ester erhalten und schlossen daraus, daß die selenige Säure nur in dieser Form auftreten könne. Divers und Shimidzu[2]) möchten aber lieber im Moment der Esterbildung eine Umlagerung annehmen und die Analogie der Sulfite und Selenite aufrecht erhalten.

Nun bildet die schweflige Säure viele Komplexverbindungen, die ebenfalls, ob mit Recht oder Unrecht sei dahingestellt, zur Aufklärung ihrer Konstitution herangezogen worden sind; besonders bemerkenswert sind die Komplexverbindungen des Quecksilbers[3]) von den Typen:

$$Hg<\begin{matrix}SO_3Na\\SO_3Na\end{matrix}$$

und

$$Hg<\begin{matrix}Cl\\SO_3Na\end{matrix}.$$

---

[1]) Ann. **241**, 150.

[2]) Journ. Chem. Soc. **49**, 584 [1886]; J. B. **1886**, 477.

[3]) Péan de St. Gilles, Ann. Chim. Phys. [3] **36**, 80; Hirzel, Ztschr. f. Pharm. **6**, 17 [1850]; Barth, Ztschr. f. phys. Chem. **9**, 193 [1892].

Untersuchungen über die Existenzfähigkeit analoger Selenverbindungen stehen noch aus; diese Lücke sollte durch die vorliegende Arbeit ausgefüllt werden.

Der Rhodanwasserstoffsäure HSCN entspricht die Selencyanwasserstoffsäure HSeCN. Beide sind starke, aber unbeständige Säuren. Das Kaliumselencyanid entsteht direkt aus Kaliumcyanid und Selen; die Ester der Selencyanwasserstoffsäure sind durch einen sehr unangenehmen Geruch ausgezeichnet[1]). Während aber die Rhodanide in Lösung durch Salzsäure unter Bildung von Persulfocyansäure zersetzt werden, fällt HCl aus Selencyaniden schon in der Kälte und in starker Verdünnung alles Selen als rotes Pulver.

Nun wirkt der Schwefel in seinen Verbindungen stets die Neigung zur Komplexbildung verstärkend; während die Cyansäure HCNO nur einfache Salze bildet, erweist sich die Rhodanwasserstoffsäure sehr stark komplexbildend; besonders bemerkenswert sind die Salzreihen:

Quecksilbersalze	$M_2'Hg''(SCN)_4$,
Kobaltsalze	$M_2'Co''(SCN)_4$,
Chromsalze	$M_3'Cr'''(SCN)_6$,
Eisensalze	$M_3'Fe'''(SCN)_6$.

Die Selencyanwasserstoffsäure ist auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Komplexsalzen noch kaum untersucht; bekannt sind nur einige „Doppelverbindungen“ des Mercuriselencyanids[2]), sowie die Salze

$K_2Pt(SeCN)_6$ und
$KAu(SeCN)_2$[3]).

Auch dieses Gebiet sollte in vorliegender Arbeit weiter ausgebaut, besonders ein näherer Anschluß an die erwähnten Rhodanide gesucht werden.

---

[1]) Schiellerup, Ann. **109**, 125.

[2]) Crookes, Ann. **78**, 177; Cameron und Davy, Ch. News **44**, 63; J. B. **1881**, 295.

[3]) Clarke, Ber. **11**, 1325.

I. Teil.

Uber komplexe Metallselencyanide.

Wie in der Einleitung schon angeführt, ist die Rhodanwasserstoffsäure sehr geneigt, mit Metallen stark komplexe Anionen sowohl wie Kationen zu bilden. Die bekanntesten Verbindungen der Rhodanwasserstoffsäure, die hierhin gehören, sind die komplexen Verbindungen des dreiwertigen Eisens, die ja in der analytischen Chemie wegen ihrer starken Färbung zum Nachweis desselben allgemein verwandt werden. Wesentlich beständiger jedoch als diese Komplexe sind die Verbindungen, welche die Rhodanwasserstoffsäure mit zweiwertigem Quecksilber bildet, die in einer Reihe von Arbeiten, zuletzt von Rosenheim und Cohn[1]), untersucht sind. Den Quecksilberverbindungen ähnlich, jedoch in Bezug auf die Beständigkeit des komplexen Anions ihnen etwas nachstehend, sind die Verbindungen des zweiwertigen Kobalts, die sich ebenfalls durch eine zuerst von Vogel[2]) beobachtete Farbenreaktion auszeichnen. Von dreiwertigen Elementen bildet, abgesehen vom Eisen, noch das Chrom sehr beständige Anionen, die vielfach, zuletzt auch in physikalischer Beziehung von Speranzki[3]), untersucht sind.

Die Mercurirhodanide bilden nach den oben zitierten Untersuchungen drei verschiedene Salzreihen:

1. solche, in denen der einwertige Rest HgSCN mit einem einwertigen Anion sich verbindet und die höchst wahrscheinlich, wenn es auch noch nicht sicher bewiesen ist, ein einwertiges komplexes Kation $HgSCN^{\cdot}$ enthalten. Ferner

---

[1]) Inaug.-Diss. Berlin 1901; Ztschr. f. anorg. Chem. **27**, 280 [1901].
[2]) Ber. **12**, 2314.
[3]) Ztschr. f. anorg. Chem. **9**, 238.

2. Verbindungsreihen des einwertigen komplexen Anions $Hg(SCN)_3'$, sowie

3. des zweiwertigen Anions $Hg(SCN)_4''$. Vor allem bei den letzteren konnte sowohl durch chemische Umsetzungen, wie durch Leitfähigkeitsbestimmungen das Vorhandensein und die Beständigkeit der komplexen Ionen nachgewiesen werden, da die Alkalisalze vermöge ihrer Löslichkeit in Wasser für derartige Versuche besonders geeignet sind.

1. Quecksilberselencyanide.

Das Kaliumselencyanid, KSeCN, wurde zuerst von Crookes[1]) dargestellt und beschrieben. Er erhielt es durch Schmelzen von Selen mit gelbem Blutlaugensalz, Ausziehen mit absolutem Alkohol, Einleiten von Kohlensäure zur Entfernung von Kaliumcyanid und -cyanat und Verdunsten des Filtrats im Vakuum. Aus ihm erhielt er durch Fällung die Salze der meisten Schwermetalle. Das Bleisalz lieferte durch Suspendieren in Wasser und Einleiten von Schwefelwasserstoff die freie Säure, die, ähnlich der Rhodanwasserstoffsäure, nur in verdünnter, wäßriger Lösung existenzfähig ist. Durch Neutralisieren der Säure resp. Zusammenbringen mit Carbonat erhielt er die Salze des Natriums, Ammoniums, der Erdalkalimetalle und des Magnesiums. Das normale Mercurisalz konnte Crookes nicht erhalten; aus Kaliumselencyanid und überschüssigem Quecksilberchlorid erhielt er das Doppelsalz $Hg(SeCN)_2 + HgCl_2$ als gelbliche, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Kryställchen.

Eingehender wurde das Mercuriselencyanid von Cameron und Davy[2]) untersucht. Sie erhielten das Salz aus Kaliumselencyanid und Mercuriacetat als weiße, verfilzte, in Wasser schwer lösliche Masse. Das Salz löst sich leicht in Lösungen von Cyaniden, Rhodaniden und Selencyaniden unter Bildung von Doppelsalzen; auch in einer heißen Lösung von Mercurichlorid löst es sich, indem das von Crookes beschriebene Doppelsalz entsteht. Andererseits tritt auch

[1]) l. c.
[2]) l. c.

das Kaliumselencyanid mit verschiedenen Quecksilbersalzen zu Doppelverbindungen zusammen. So werden beschrieben:

$KSeCN + Hg(CN)_2$, weiß, schwer löslich,
$KSeCN + Hg(SCN)_2$, weiß, schwer löslich,
$KSeCN + Hg(SeCN)_2$, weiß, leicht löslich,
$Hg(SeCN)_2 + HgCl_2$,
$Hg(SeCN)_2 + HgBr_2$,
$Hg(SeCN)_2 + HgJ_2$.

Wenn man diese bisher bekannten Verbindungen nach unseren heutigen Anschauungen gruppiert, so sind offenbar schon Verbindungen, die der ersten und zweiten Reihe der oben angeführten Mercurirhodanide analog zusammengesetzt sind, die also wahrscheinlich das komplexe Kation HgSeCN, sowie das Anion $Hg(SeCN)_3'$ enthalten, bekannt. Im Folgenden wurde nun einerseits versucht, die Beziehungen zwischen diesen Verbindungsreihen synthetisch herzustellen, andererseits die vorhandenen Lücken noch auszufüllen.

Darstellung des angewandten Kaliumselencyanids.

Die Methode zur Darstellung des Kaliumselencyanids war von verschiedenen Autoren durch Anwendung von Kaliumcyanid anstatt des Kaliumferrocyanids verbessert worden. Indem wir den Angaben von Muthmann und Schröder[1]) folgten, gewannen wir das Ausgangsmaterial auf folgende Weise:

„70 g reines, 99-prozentiges Kaliumcyanid werden mit 79 g des käuflichen, fein gepulverten Selens innig gemengt und bei möglichst niedriger Temperatur zusammengeschmolzen. Die rötlichgrau gefärbte Schmelze wird dann unter zeitweisem Ersatz der verdampften Flüssigkeit mit 40 ccm Wasser 3—4 Stunden lang auf dem Wasserbade digeriert, bis die fein verteilten Selenkügelchen völlig verschwunden sind; dann wird unter Umrühren möglichst zur Trockne eingedampft und der Krystallbrei in 1 l absolutem Alkohol aufgelöst. Es bleibt eine geringe Menge Schlamm zurück, der aus Verunreinigungen des käuflichen Selens be-

[1]) Ber. **33**, 1765.

steht. Durch die alkoholische Lösung wird zwei Stunden lang Kohlensäure geleitet, filtriert, der Alkohol abdestilliert und nach dem Erkalten die abgeschiedene Krystallmasse von der Mutterlauge abgesaugt, welch letztere bei einer neuen Darstellung wieder verwendet oder in gleicher Weise behandelt werden kann. Ausbeute 96—98 %.“ Wir haben gegen das Verfahren nur das einzuwenden, daß sich stets Spuren von Selencyanwasserstoffsäureestern oder dergl. bilden, deren an Senföle erinnernder, höchst unangenehmer Geruch durch kein Umkrystallisieren zu beseitigen war und sich allen aus dem Kaliumselencyanid dargestellten Präparaten mitteilte.

Das Kaliumselencyanid wird durch Säuren unter Abscheidung von Selen zersetzt, ebenso alle anderen Selencyanide. Die Analyse der unten beschriebenen Verbindungen erfolgte demgemäß in der Weise, daß gewogene Substanzmengen in überschüssige, heiße, verdünnte Salzsäure eingetragen wurden; nach dem Erkalten wurde das als schwarzes Pulver ausgeschiedene Selen im Goochtiegel abfiltriert und bei 100° getrocknet. Im Filtrat wurde Quecksilber stets als Sulfid, darauf die übrigen Metalle nach verschiedenen Methoden bestimmt.

Mercuriselencyanid.

Das normale Mercuriselencyanid

$$Hg{<}^{SeCN}_{SeCN}$$

konnte Crookes, wie oben erwähnt, aus Quecksilberchlorid und Kaliumselencyanid nicht erhalten; Cameron und Davy stellten es aus Mercuriacetat und Kaliumselencyanid dar und beschreiben es als weiße, verfilzte Masse, die in Wasser schwer löslich ist. Wir erhielten das Salz durch Zusammenbringen von 1 Mol. $HgCl_2$ mit 2 Mol. KSeCN in konzentrierter, wäßriger Lösung; unter diesen Bedingungen scheidet es sich in Nadeln ab. Ein Umkrystallisieren war nicht möglich, da die Substanz sich mit heißem Wasser unter Selenabscheidung zersetzte; die Analysenzahlen sind deshalb nicht sehr zufriedenstellend:

0,4592 g Sbst.: 0,1674 g Se, 0,6592 g HgS.

Ber.	Hg 48,72,	Se 38,59.
Gef.	» 50,33,	» 36,45.

Chloromercuriselencyanid.

Bringt man 1 Mol. $HgCl_2$ mit 1 Mol. KSeCN in konzentrierter, warmer, wäßriger Lösung zusammen, so fällt ein gelblicher, krystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt und auf Ton im Vakuum getrocknet wurde. Das Filtrat lieferte größere, nadelförmige Krystalle derselben Verbindung. Dieselbe kann bei schnellem Arbeiten aus kochendem Wasser umkrystallisiert werden, ohne daß Zersetzung eintritt; erst bei längerem Kochen scheidet sich Selen aus. Die Analyse ergab die Formel

$$Hg<\begin{matrix}Cl\\SeCN\end{matrix}.$$

0,9638 g Sbst.: 0,2218 g Se, 0,2682 g HgS. — 0,7794 g Sbst. (nach dem Schmelzen mit Kaliumnitrat und Natriumcarbonat): 0,3306 g AgCl.

Ber. Hg 58,74, Se 23,20, Cl 10,41.
Gef. » 58,94, » 22,97, » 10,49.

Der Körper wäre das schon von Crookes, dann von Cameron und Davy beschriebene Doppelsalz $Hg(SeCN)_2$, $HgCl_2$.

Unsere Beobachtungen hinsichtlich Löslichkeit, Farbe und Beständigkeit stimmen mit den Angaben dieser Forscher vollkommen überein. Deshalb wurde auch auf eine nähere Untersuchung des Bromids und Jodids dieser Reihe verzichtet. Wie bei dem Mercurichlorrhodanid Cohns, so ist auch hier wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes ein strenger Nachweis der Komplexität durch Leitfähigkeitsmessungen nicht zu erbringen.

Kaliummercuritriselencyanid.

Beim Vereinigen der Lösungen von 1 Mol. $HgCl_2$ mit 3 Mol. KSeCN bleibt die Flüssigkeit erst klar, dann scheiden sie allmählich gelbe Nadeln des Salzes

$$KHg(SeCN)_3$$

aus, die auf Ton getrocknet wurden. Die Analyse ergab:

0,7736 g Sbst.: 0,3306 g Se, 0,3250 g HgS, 0,1204 g KCl.

Ber. K 7,06, Hg 36,04, Se 42,82.
Gef. » 8,17, » 36,20, » 42,74.

Auch hier wurde ein Nachweis der Komplexität des Salzes durch Bestimmung seiner Leitfähigkeit durch seine geringe Löslichkeit verhindert.

Kaliummercuritetraselencyanid.

Bringt man endlich die Lösungen von 1 Mol. $HgCl_2$ und 4 Mol. KSeCN zusammen, so fällt nichts aus; erst bei starkem Eindampfen erhält man Ausscheidungen, in denen sich Würfel von Kaliumchlorid neben größeren, nadelförmigen Krystallen unterscheiden lassen; doch war eine Isolierung letzterer nicht möglich. Arbeitet man dagegen in alkoholischer Lösung, so fällt Kaliumchlorid aus, das man abfiltriert; man hat dann eine reine Lösung des gesuchten Körpers, aus der er beim Stehen über Schwefelsäure in großen, bernsteingelben, viereckigen Tafeln auskrystallisiert. Die Analyse zeigte, daß das noch nicht beschriebene Kaliummercuritetraselencyanid

$$K_2Hg(SeCN)_4$$

vorliegt:

1,0996 g Sbst.: 0,4846 g Se, 0,3584 g HgS. — 1,7950 g Sbst.: 0,7966 g Se, 0,5844 g HgS, 0,3962 g KCl.

Ber. K 11,19, Hg 28,60, Se 45,30.
Gef. » 11,85, » 28,74, 28,71, » 45,10, 45,41.

Das Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Deshalb gelang es hier, durch Leitfähigkeitsbestimmungen die Komplexität des Anions nachzuweisen. Dieselben erfolgten im Kohlrauschschen Apparat bei 25°; sie ergaben:

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\mu =$	125,0	129,0	136,1	138,6	142,5	147,3.

$$\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32} = 22{,}3,$$

d. h. das Salz gehört einer zweibasischen Säure an, ist also komplex.

Die Lösung des Kaliumsalzes wird durch Säuren in bekannter Weise zersetzt; sie gibt mit den Lösungen vieler Schwermetallsalze charakteristische Niederschläge. Um diese zu erhalten, ist es nicht erforderlich, das reine Salz herzustellen; vielmehr genügt es, die Lösungen von Mercurichlorid und Kaliumselencyanid in solchem Verhältnis zu mischen,

daß auf 1 Hg 4 Se kommen, und die Lösung eines Schwermetallsalzes hinzuzusetzen. So ergab sich mit

$CoCl_2$ ein grünlichblauer, krystallinischer Niederschlag,
$ZnSO_4$ ein weißer, krystallinischer Niederschlag,
$NiSO_4$ ein brauner, amorpher Niederschlag,
$CuCl_2$ ein hellbrauner, amorpher Niederschlag,
$Pb(C_2H_3O_2)_2$ ein weißer, amorpher Niederschlag,
$HgCl_2$ ein weißer, krystallinischer Niederschlag,
$MnSO_4$ kein Niederschlag.

Eine Lösung von Mercurochlorid gab eine Fällung von grauem Quecksilber; Ferrichloridlösung gab keinen Niederschlag, aber auch keine Zersetzung, während die durch Hydrolyse in Ferrichloridlösung stets auftretende Chlorwasserstoffsäure Kaliumselencyanid unter Abscheidung von Selen zersetzt, so daß wir einen der bekannten Ferrirhodanidreaktion entsprechenden Vorgang nicht beobachten konnten.

Von diesen Salzen wurde nur das Kobalt- und das Zinksalz untersucht.

$CoHg(SeCN)_4$.

0,1188 g Sbst.: 0,0538 g Se, 0,0396 g HgS, 0,0298 g $CoSO_4$. — 0,2490 g Sbst.: 0,1122 g Se, 0,0844 g HgS.

Ber. Co 8,68, Hg 29,41, Se 46,59.
Gef. » 9,54, » 28,72, 29,19, » 45,29, 45,06.

$ZnHg(SeCN)_4$, H_2O.

0,5242 g Sbst.: 0,2366 g Se, 0,1718 g HgS, 0,0616 g ZnO. — 0,4688 g Sbst.: 0,2124 g Se, 0,1514 g HgS.

Ber. Zn 9,29, Hg 28,40, Se 44,99, H_2O 2,56.
Gef. » 9,44, » 27,83, 28,24, » 45,31, 45,13, » 2,49 (Diff.).

Aus diesen Resultaten ergibt sich die vollständige Analogie der Mercuriselencyanide mit den Mercurirhodaniden. Eine wesentlich größere Unbeständigkeit der Selencyanide gegenüber den Rhodaniden ließ sich in diesem Falle nicht konstatieren.

2. Kobaltselencyanide.

Von Rhodanverbindungen des zweiwertigen Kobalts sind bekannt:

Kobaltorhodanid, $Co(SCN)_2$, $3\,H_2O$[1]),
Alkalidoppelrhodanide, $M_2'Co(SCN)_4$, $3\,H_2O$[2]), und
Verbindung $Co(NCS)_2$, $4\,NH_3$.

Ersteres entsteht aus der freien Säure und Kobaltcarbonat; es bildet schöne, tief dunkelviolette Prismen. Durch Zusatz von Alkalirhodaniden zu seiner Lösung entstehen die Doppelsalze; in ihrem Äußeren sind sie dem einfachen Salz sehr ähnlich. Die alkoholische sowie die konzentrierte, wäßrige Lösung ist dunkelblau, beim Verdünnen dagegen schlägt die Farbe in rot um; dieses Verhalten zeigt, daß die Alkalikobaltrhodanide Komplexe bilden, die aber durch viel Wasser wieder gespalten werden. Da sie sich sehr leicht bilden, wenn die Komponenten zusammentreffen, so sind sie zum Nachweis von Kobalt geeignet. Wolff[3]) setzt alkoholische Rhodanammoniumlösung zu der zu untersuchenden Flüssigkeit; eintretende Blaufärbung deutet auf Kobalt. Schüttelt man die zu untersuchende Lösung mit Rhodanammoniumlösung und mit etwas Amylalkohol versetztem Äther, so färbt sich dieser blau (Vogel[4])), eine Reaktion, die auch zur quantitativen Trennung des Kobalts vom Nickel dienen kann[5]), da das entsprechende Nickelsalz nicht komplex ist und auch nicht in die ätherische Lösung übergeht.

Entsprechende Selenverbindungen sind überhaupt nicht beschrieben. Auch uns ist es nicht gelungen, solche zu isolieren; es gelang nur, ihre Bildung nachzuweisen. Der Grund hierfür ist die sehr geringe Beständigkeit dieser Salze, durch welche sie sich unliebsam von den Rhodaniden unterscheiden.

Versetzt man eine Lösung von gewöhnlichem Kobaltochlorid mit Selencyankalium, so fällt sofort Selen aus. In ganz reiner, säurefreier Lösung ist dagegen keine Änderung wahrnehmbar; fügt man zu der Mischung Äther und Amylalkohol und schüttelt, so färbt sich das organische Lösungsmittel schön blau. Es entsteht also auch hier ein Komplex-

[1]) Meitzendorff, Pogg. Ann. **56**, 63. Claus und Grotthus, Ann. **99**, 49.

[2]) Cohn, l. c.

[3]) Ztschr. f. anal. Chem. **18**, 38.

[4]) Ber. **12**, 2314.

[5]) Rosenheim und Huldschinsky, Ber. **34**, 2050 [1901].

salz. An Stelle des Äther-Amylalkoholgemisches kann auch Äther allein oder Äthylacetat dienen. Aus diesen Lösungen ließ sich aber kein festes Salz gewinnen, da sie sich beim Eindampfen stets zersetzten; auch beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur tritt, sowie eine bestimmte Konzentration erreicht ist, Abscheidung von Selen ein.

Bringt man Kobaltochlorid und Kaliumselencyanid in konzentrierter, wäßriger Lösung zusammen, so bleibt die Lösung rot; also unter diesen Umständen bildet sich kein Komplexsalz im Unterschied von den Kobaltrhodaniden.

Es wurde nun versucht, das Salz aus seinen Komponenten darzustellen. Es wurde daher zunächst das unlösliche Bleiselencyanid durch Fällen des Kalisalzes mit Bleiacetat bereitet, dieses, in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt und die erhaltene freie Selencyanwasserstoffsäure mit frisch gefälltem Kobaltohydroxyd gesättigt, um das noch nicht beschriebene Kobaltoselencyanid darzustellen. Die Lösung wurde dann im Vakuum eingedampft; da hier aber vollständige Zersetzung eintrat, mußte dieser Weg aufgegeben werden.

3. Chromselencyanide.

Das einfache Chromrhodanid, $Cr_2(SCN)_6$, wurde von Clasen[1]) erhalten durch Sättigen von Rhodanwasserstoffsäure mit Chromhydroxyd. Es bildet Doppelsalze, die von Roesler[2]) beschrieben wurden. Er erhielt das Kaliumsalz, indem er Kaliumchromalaun mit Kaliumrhodanid in konzentrierter, wäßriger Lösung erwärmte, die Sulfate mit Alkohol fällte und das Filtrat verdunsten ließ. Das schöne, dunkle, luftbeständige Krystalle bildende Salz hat die Formel $K_3Cr(SCN)_6 + 4H_2O$; es ist stark komplex [vergl. Cohn, l. c.]; sogar die zugehörige freie Säure ist bekannt.

Die analogen, selenhaltigen Salze versuchte bereits Clarke[3]) darzustellen, doch ohne Erfolg. Auch wir haben auf demselben Wege versucht, ein Chromkaliumselencyanid zu erhalten, doch mit demselben Mißerfolg. Erwärmt man

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **96**, 349.
[2]) Ann. **141**, 185.
[3]) l. c.

Chromsulfat mit Kaliumselencyanid in konzentrierter, wäßriger Lösung, so beginnt nach kurzer Zeit Selen sich abzuscheiden; fällt man aber sofort mit Alkohol, so geht kein Chrom in denselben über.

Noch auf einem zweiten Wege versuchten wir, solche Salze zu erhalten. Wir lösten 1 Mol. $CrCl_3$, 6 H_2O und 6 Mol. KSeCN jedes für sich in Alkohol und vereinigten die Lösungen. Kaliumchlorid fiel aus, aber das grüne Filtrat ließ sich nicht ohne Zersetzung konzentrieren. Durch Äther wurde die alkoholische Lösung nicht gefällt.

Diese Unbeständigkeit der Kobalt- und Chromkomplexe ist bei der großen Neigung dieser Elemente zur Komplexbildung ganz unverständlich. Beim dreiwertigen Eisen könnte man an Reduktionswirkungen denken, auch zersetzen diese Salze infolge ihres durch Hydrolyse entstandenen Gehalts an freier Säure das Kaliumselencyanid; beide Erklärungen sind aber für diese Komplexe ausgeschlossen. Eine weitere Aufklärung dieser Verhältnisse mußte der Zukunft überlassen bleiben.

II. Teil.

Über quecksilberselenigsaure Salze.

Die quecksilberschwefligsauren Salze gehören zu denjenigen Verbindungen, die in Bezug auf Komplexbildung am frühesten genau, nämlich in einer Arbeit von Barth[1]), untersucht sind. Zuerst wurden sie dargestellt von Péan de St. Gilles[2]); nach ihm bearbeitete Hirzel[3]) diese Körper; erst durch die angeführte Arbeit von Barth aber sind die Beziehungen dieser ganzen Verbindungen zu einander klargelegt.

Diese Salze entstehen durch Auflösen von Mercurioxyd in neutralen oder sauren Sulfiten, z. B.:

$$HgO + 2\,Na_2SO_3 = Hg(SO_3Na)_2 + 2\,NaOH.$$
$$HgO + 2\,NaHSO_3 = Hg(SO_3Na)_2 + H_2O.$$

Bei Anwendung des neutralen Sulfits wird, wie die Gleichung zeigt, die Lösung stark alkalisch; dieser Umstand beweist schon, daß hier ein Komplexsalz entsteht; ein Doppelsalz des Quecksilbers wäre ja in alkalischer Lösung nicht existenzfähig, sondern müßte Mercurioxyd abscheiden. Ähnliche Verhältnisse bestehen ja auch bei der Bildung des stark komplexen Kaliummercurijodids. Das Kalium- und Natriummercurisulfonat sind weiße, krystallisierte Substanzen, in festem Zustande leidlich beständig, in Lösung zersetzlich Schon beim Stehen in der Kälte, sehr rasch aber beim Kochen zersetzen sie sich nach der Gleichung:

$$Hg(SO_3Na)_2 = Hg + SO_2 + Na_2SO_4.$$

Diese Zersetzung wird durch Säuren katalytisch beschleunigt.

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. **9**, 193 [1892].
[2]) Ann. Chim. Phys. [3] **36**, 80.
[3]) Ztschr. f. Pharm. **6**, 17 [1850].

Schon Péan de St. Gilles hatte bemerkt, daß die Beständigkeit der Lösungen sehr zunimmt, wenn man Alkalichloride oder -hydroxyde hinzufügt. Barth zeigte, daß hierbei ein starker Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit eintritt, und erklärte dies durch Annahme der Bildung der komplexen Anionen $Hg\cdot\begin{matrix}Cl'\\SO_3\end{matrix}$ und $Hg\cdot\begin{matrix}OH'\\SO_3\end{matrix}$. Das Kaliumsalz des ersteren ist leicht durch Zusammenbringen gleicher Moleküle Mercurichlorid und Kaliumsulfit zu erhalten; hingegen gelang es Barth nicht, die Hydroxylquecksilbersulfonate zu fassen, vielmehr bekam er an ihrer Stelle nur anhydridartige resp. kondensierte Produkte, z. B.

$$O<\begin{matrix}HgSO_3K\\HgSO_3HgSO_3K\end{matrix} \quad \text{oder} \quad O<\begin{matrix}HgSO_3Na\\HgSO_3Na\end{matrix},$$

aber auch nicht in reinem Zustande.

Über entsprechende Verbindungen der selenigen Säure liegen bisher Versuche kaum vor. Nur Ley veröffentlicht in dem von ihm bearbeiteten Kapitel „Quecksilber“ in Abeggs „Handbuch der anorganischen Chemie“ eine kurze Notiz darüber, daß man eine Lösung von gelbem Quecksilberoxyd in wäßriger, seleniger Säure mit einem großen Überschuß von Hydroxylionen versetzen kann, ohne daß eine Ausscheidung erfolgt.

1. Darstellung von Mercuriselenit.

Das einfache Mercurisulfit fällt aus Mercurisalzlösungen durch Alkalisulfite als weißer, krystallinischer Niederschlag, der aber sehr schwer in reiner Form zu erhalten ist; er ist nämlich fast stets durch basisches Salz verunreinigt; auch geht er oft freiwillig unter Freiwerden von Quecksilber in das viel beständigere Mercurosulfit über.

Das einfache Mercuroselenit erhielt Köhler[1]) durch Fällen von Mercuronitratlösung mit Natriumselenit als weißen Niederschlag von der Zusammensetzung Hg_2O, SeO_2; erhitzt man es über seinen Schmelzpunkt (180°), so hinterbleibt ein

[1]) Pogg. Ann. **89**, 146; Jahresber. **1853**, 379.

gelbes Glas, dessen Analysen die Formel $3\,Hg_2O,\,SeO_2$ ergaben. Diese Salze wurden nicht näher untersucht.

Das einfache Mercuriselenit scheint noch nicht dargestellt zu sein. Berzelius will es durch Auflösen von Mercurioxyd in wäßriger, seleniger Säure erhalten haben; nach Köhler ist jedoch Mercurioxyd in seleniger Säure unlöslich. Trocken bereitetes Oxyd wird nach ihm überhaupt nicht verändert; naß bereitetes dagegen wird beim Kochen mit Selenigsäurelösung heller und geht allmählich in das Salz $7\,HgO,\,4\,SeO_2$ über. Ley will dagegen eine Löslichkeit von Mercurioxyd in Selenigsäurelösung konstatiert haben [vergl. die obige Bemerkung].

Wir erhielten das Mercuriselenit durch Fällen von Mercurinitratlösung mit einer Lösung von Natriumselenit oder, da das Salz in verdünnter Salpetersäure in der Kälte unlöslich ist, mit einer solchen von Selendioxyd; letzterer Weg ist vorzuziehen, da das Selendioxyd leichter rein zu erhalten ist als das in Wasser sehr leicht lösliche Natriumselenit. Das Mercuriselenit fällt zuerst rein weiß und voluminös aus; nach wenigen Augenblicken wird der Niederschlag unter starkem Zusammensinken krystallinisch und mehr oder weniger gelblich; diese Verunreinigung mit basischem Salz, die es mit dem entsprechenden Sulfit gemein hat, spricht sich auch in den Analysen aus; dazu kamen die analytischen Schwierigkeiten, die nur Quecksilberbestimmungen gestatteten; sie sind im folgenden Teile näher besprochen.

Je 0,2150 g Sbst.: 0,1552 g, 0,1550 g, 0,1544 g, im Mittel 0,1549 g HgS.

$HgSeO_3$. Ber. Hg 61,13. Gef. Hg 62,10.

Das Salz löst sich leicht in kalter, verdünnter Chlorwasserstoffsäure; in verdünnter Salpetersäure dagegen erst beim Kochen. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit und verflüchtigt sich bald darauf vollständig.

Kalilauge verhält sich zu diesem Salz anders als zum Mercurisulfit; sie scheidet gelbes Mercurioxyd ab, ohne zu lösen. Dieser Vorgang deutet auf eine wesentlich geringere Neigung der selenigen Säure zur Komplexbildung hin, als sie die schweflige Säure besitzt. Daß diese Neigung aber tatsächlich vorhanden ist, lehren folgende Reaktionen.

Das Mercuriselenit löst sich beim Erwärmen in Natriumselenitlösung; die Lösung wird durch Alkalien nicht gefällt. Diese Reaktion deutet auf Bildung eines komplexen Salzes hin. Hierfür spricht auch der Umstand, daß Natriumselenit aus Mercurichloridlösungen kein Mercuriselenit fällt, vielmehr entsteht wieder eine durch Kali nicht fällbare Lösung. Es fiel nicht schwer, die entsprechenden Salze zu isolieren; sie krystallisieren sämtlich erst nach starkem Eindampfen aus und können nicht umkrystallisiert werden, da sie sich beim Übergießen mit Wasser zersetzen.

2. Quecksilbernatriumselenit.

Péan de St. Gilles erhielt sein Kaliummercurisulfit, wie oben erwähnt, durch Auflösen von Mercurioxyd in neutralem oder saurem Sulfit; demgemäß versuchten wir die Darstellung der oben beschriebenen Körper zunächst auf einem analogen Wege. Dabei ergab sich zunächst, daß neutrales Natriumselenit und Mercurioxyd selbst bei längerem Kochen nicht auf einander einwirken. Setzt man dagegen zu einer siedenden Lösung von saurem Natriumselenit frisch gefälltes Mercurioxyd, so verschwindet die rote Farbe des Niederschlages sofort, um einer weißen Platz zu machen. Der ausgefallene Körper erweist sich unter dem Mikroskop als krystallinisch. Die Analyse zeigt, daß unreines [basisches] Mercuriselenit vorliegt:

0,2383 g Sbst.: 0,1716 g HgS.

$HgSeO_3$. Ber. Hg 61,13. Gef. Hg 63,71.

Niemals ging Quecksilber in Lösung, und das ausfallende Salz war stets frei von Natrium. Die Reaktion ging also, abweichend von den Sulfiten, nach der Formel vor sich:

$$HgO + NaHSeO_3 = HgSeO_3 + NaOH.$$

Saures Kaliumsulfit verhielt sich ebenso. Dies beweist wieder die wesentlich geringere Neigung der selenigen Säure zur Komplexbildung gegenüber der schwefligen Säure.

Das gesuchte Salz läßt sich aber erhalten durch Einwirkung von Natriumselenit auf Mercurichlorid, wobei, wie oben erwähnt, kein Mercuriselenit ausfällt. Löst man 1 Mol. Mercurichlorid und 2 Mol. Natriumselenit in Wasser, dampft die Lösung ein und läßt über Schwefelsäure stehen, so erhält

man weiße, luftbeständige Krystalle von Natriummercuriselenit,

$$Hg<\begin{matrix}SeO_3Na\\SeO_3Na\end{matrix}.$$

Je 0,4137 g Sbst.: 0,2008 g, 0,2010 g, 0,2020 g, 0,2016 g, 0,2016 g, im Mittel 0,2016 g HgS, 0,1266 g Na_2SO_4.

$Hg(SeO_3Na)_2$. Ber. Hg 39,96, Na 9,21.
Gef. » 41,84, » 9,92.

Die Ausbeute ist nicht gut, wahrscheinlich weil das Mercurichlorid mit dem entstandenen Natriumchlorid ebenfalls zu Komplexsalzen zusammentritt.

Gegen Wasser ist das Salz, im Gegensatz zu dem entsprechenden Sulfit, sehr unbeständig, indem es sich beim Übergießen damit zersetzt. Dieses Verhalten verhinderte sowohl die Reinigung des Salzes durch Umkrystallisieren, wie auch den Beweis für seine Komplexität durch Leitfähigkeitsmessungen.

Die oben besprochene Reaktion zwischen Mercurioxyd und Natriumbiselenit wirft auch Licht auf das Verhalten von Mercurioxyd zu Selendioxydlösung. Wir haben eine Löslichkeit von Quecksilberoxyd auch in konzentrierteren Selenigsäurelösungen nicht beobachten können; aber auch ein Hellerwerden der Farbe des Oxyds war nicht zu konstatieren. Erst wenn man tropfenweise Kalilauge zu der siedenden Mischung setzt, wird das Quecksilberoxyd allmählich heller; bei genügendem Zusatz wird es endlich ganz weiß. Bei dem Zusatz des Alkalis tritt also nach und nach die eben besprochene Reaktion ein; das Endprodukt ist Mercuriselenit. Nur einmal, als ein großer Überschuß von Selendioxyd angewandt worden war, ging der zuerst entstandene weiße Niederschlag bei der Neutralisation mit Kali in Lösung; beim Eindampfen blieb ein weißes Salz zurück, das Quecksilber enthielt; doch konnte es von dem überschüssigen Kaliumselenit nicht getrennt werden.

3. Quecksilberchloroselenit.

Nimmt man nur 1 Mol. Na_2SeO_3 auf 1 Mol. $HgCl_2$, so erhält man Krystalle von

$$Hg<\begin{matrix}Cl\\SeO_3Na\end{matrix}, 2\,aq.,$$

die denen des vorher erwähnten Salzes sehr ähnlich sind. Ihre Analyse ergab:

Je 0,3143 g Sbst.: 0,1744 g und 0,1724 g HgS, 0,0649 g Na_2SO_4.
Ber. Hg 47,42, Na 5,48.
Gef. » 47,81, 47,27, » 6,70.

Das Wasser ließ sich nicht bestimmen, da das Salz im Exsiccator haltbar war, aber schon unter 100° neben Wasser auch Quecksilberchlorid verlor.

Auch dieses Salz wird beim Übergießen mit Wasser sofort zersetzt, so daß ein Nachweis der Komplexität durch Leitfähigkeitsmessungen unmöglich war.

Fügt man Mercuribromid zu einer Lösung von Natriumselenit, so löst es sich leicht auf, viel leichter als in reinem Wasser. Auch diese Lösung wird durch Kali nicht gefällt. Es gelang jedoch nicht, das gesuchte Salz

$$\cdot Hg{<}^{Br}_{Se\,O_3Na}$$

zu erhalten; vielmehr krystallisierte beim Stehen über Schwefelsäure das Mercuribromid unverändert aus. Nur einmal wurden selenhaltige Krystalle erhalten, ohne daß es später gelang, die Versuchsbedingungen nochmals zu treffen. Es wurde nur eine Quecksilberbestimmung ausgeführt; diese stimmt auf ein Salz $HgSeO_3$, $HgBr_2$ oder

$$Hg{<}^{Br\,Br}_{Se\,O_3}{>}Hg.$$

Je 0,3783 g Sbst.: 0,2528 g und 0,2524 g HgS.
Ber. Hg 58,21. Gef. Hg 57,54, 57,49.

Auch die entsprechende Jodverbindung

$$Hg{<}^{J}_{Se\,O_3Na}$$

konnte nicht erhalten werden, da Mercurijodid sich in Natriumselenit nicht löste.

Aus den beschriebenen, rein chemischen Reaktionen geht allerdings hervor, daß im wesentlichen dieselben Verbindungstypen bei den Seleniten existieren, wie es bei den Sulfiten der Fall ist. Aber es zeigt sich auch schon hieraus, daß die Neigung zur Komplexbildung bei der selenigen Säure eine

wesentlich geringere ist, als bei der schwefligen Säure und daß demgemäß die Komplexe nur bei Anwesenheit eines größeren Überschusses des einen Komponenten, nämlich der selenigsauren Salze, in der Lösung beständig sind, daß mithin nach den Gleichgewichtsgesetzen bei der Verdünnung eine Dissoziation der komplexen Anionen in ihre Bestandteile erfolgen muß. Diese Beobachtung wurde durch die folgenden Löslichkeitsbestimmungen im wesentlichen bestätigt. Um festzustellen, ob tatsächlich im wesentlichen das komplexe Ion $Hg(SeO_3)_2''$ in der Lösung unzersetzt vorhanden wäre, wurde die Löslichkeit des Mercuriselenits in Natriumselenitlösung bei 25° direkt gemessen. Zu diesem Zweck wurde Natriumselenitlösung mit überschüssigem Mercuriselenit im Thermostaten bei 25° mehrere Stunden durchgerührt; in einer abpipettierten Probe wurde dann eine Quecksilberbestimmung ausgeführt; weitere 50 ccm der Lösung wurden auf 100 ccm verdünnt und hiermit der Versuch wiederholt. So ergab sich:

Na_2SeO_3 Konzentration	Angewandte Lösung g	Erhalten HgS g	$HgSeO_3$ Konzentration g in ccm
n [= 0,1733 g/ccm]	5,6140	0,0560	0,01396
	9,6484	0,0960	0,01403
$\frac{n}{2}$	5,3376	0,0268	0,007248
	5,5726	0,0280	0,007253
$\frac{n}{4}$	7,3250	0,0134	0,00251
	8,7544	0,0186	0,00299
$\frac{n}{8}$	7,1770	0,0106	0,00208
	8,1802	0,0118	0,00203
$\frac{n}{16}$	5,8182	0,0066	0,00160

Man sieht, daß die Löslichkeit mit steigender Konzentration stark ansteigt, aber stets relativ niedrig bleibt. Nimmt man nun an, daß die Reaktion nach der Gleichung

$$SeO_3'' + HgSeO_3 \rightleftharpoons [Hg(SeO_3)_2]'$$

vor sich geht (die gelten müßte, falls das komplexe Kation sehr beständig wäre und daneben nur sehr geringe Mengen

der einzelnen Ionen in der Lösung vorhanden wären), so müßte nach dem Massenwirkungsgesetz

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{Hg(SeO_3)_2}{SeO_3} = \text{konst.}$$

sein. Hier ist c_1 gegeben durch die Konzentration des Natriumselenits, c_2 läßt sich aus den gefundenen Quecksilbermengen berechnen. Man erhält so folgende Werte:

Na_2SeO_3 Normalität	$HgSeO_3$ Normalität	$K = \frac{Hg(SeO_3)_2}{SeO_3}$
1,0000	$42{,}8 \cdot 10^{-6}$	$42{,}8 \cdot 10^{-6}$
0,5000	22,2 »	44,4 »
0,2500	8,4 »	33,6 »
0,1250	6,3 »	50,4 »
0,0625	4,9 »	78,4 »

Aus dem starken Anwachsen der berechneten Zahlen, die mithin als konstant nicht bezeichnet werden können, sieht man, daß die gemachten Voraussetzungen nicht zutreffen. Man wird daher annehmen müssen, daß auch freies $HgSeO_3$ in der Lösung vorhanden ist; demgemäß müßte sich der Vorgang nach der Gleichung

$$2\,SeO_3'' + Hg^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons [Hg(SeO_3)_2]''$$

abspielen; die entsprechende Gleichgewichtskonstante wäre:

$$\frac{Hg(SeO_3)_2''}{Hg^{\cdot\cdot} \cdot (SO_3'')^2} = K_1.$$

Die $Hg^{\cdot\cdot}$-Konzentration ließe sich durch Messungen an Konzentrationsketten bestimmen, doch wurde darauf verzichtet.

Es ergibt sich aus diesen Beobachtungen, wie gesagt, eine sehr viel geringere Komplexität des Quecksilberselenitions im Gegensatz zum Quecksilbersulfition.

Immerhin ist es nach dem Vorangegangenen ja sicher, daß selenige Säure ein analoges, komplexes Anion bildet, wie die analoge schweflige Säure. In der Existenz der quecksilberschwefligsauren Salze hat man nun früher einen Beweis für die asymmetrische Struktur der schwefligen Säure erblickt, indem man annahm, daß die Beständigkeit des Komplexes nur durch die direkte Bindung des Quecksilbers an Schwefel zu erklären sei. Für die selenige Säure läßt sich, wie schon in der Einleitung erwähnt, die Annahme einer

asymmetrisch konstituierten Formel aus der Existenz organischer Derivate nicht beweisen, so daß man im allgemeinen dazu gekommen ist, für die selenige Säure nur die symmetrische Konstitution anzunehmen. Aus der Existenz der quecksilberselenigsauren Salze kann man nun unseres Erachtens auf eine asymmetrische Struktur der selenigen Säure nicht schließen, vielmehr scheint diese Existenz dafür zu sprechen, daß man auch für die asymmetrische Struktur der schwefligen Säure in dem Vorhandensein derartiger Metallsulfonate einen zwingenden Beweis nicht erblicken kann.

Analytischer Teil.

Während die Bestimmung des Selens in den Rhodanverbindungen wesentliche Schwierigkeiten nicht bot, da dasselbe nach den üblichen Methoden durch einfaches Zersetzen mit Chlorwasserstoffsäure als metallisches Selen abgeschieden und in dieser Form zur Wägung gebracht werden konnte, die ja meistens zur Selenbestimmung angewandt wird, war die Trennung des Selens vom Quecksilber um so schwieriger. Dieses Problem konnte trotz eingehender Versuche nicht vollständig gelöst werden, da es, wie im Folgenden gezeigt werden wird, zwar gelang, eine brauchbare Bestimmung des Quecksilbers neben dem Selen auszuarbeiten, jedoch nicht gelang, das Selen aus den Filtraten dieser Bestimmungen quantitativ zu erhalten.

Die Schwierigkeiten dieser Trennung, die, abgesehen von vorliegendem Falle, ein praktisches Interesse wohl kaum besitzen würde, beruhte in Folgendem. Als brauchbare Trennungs- und Bestimmungsmethoden des Quecksilbers kommen nur drei in Betracht: die Bestimmung als Sulfid, als Chlorür und als metallisches Quecksilber. Von diesen wurde die letztere, die bekanntlich durch Destillation von Quecksilberverbindungen mit Calciumoxyd bei höherer Temperatur bewirkt wird, nicht angewandt. Leitet man in eine selenhaltige Quecksilberlösung Schwefelwasserstoff ein, so scheidet sich neben Mercurisulfid Schwefelselen ab; man bekommt so wiederum ein Gemisch beider Elemente. Es blieb also im Prinzip nur die Anwendung der dritten Methode übrig, die darauf beruht, das Quecksilbersalz bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure durch ein Reduktionsmittel in Mercurichlorid überzuführen. Aber auch diese Methode hat, wie a priori vorauszusagen war, eine wesentliche Schwierigkeit

darin, daß auch Selen durch die meisten Reduktionsmittel aus dem vierwertigen Zustande sofort, aus dem sechswertigen allerdings langsamer, bis zum Metall reduziert und infolgedessen leicht zusammen mit dem Mercurochlorid abgeschieden wird. Es kam also darauf an, das Selen möglichst in die höhere Oxydationsstufe überzuführen, in der es einer Reduktion weniger zugänglich ist.

Trennung durch phosphorige Säure.

In den meisten Lehrbüchern der analytischen Chemie (z. B. Rose-Finkener, Treadwell) findet sich zur Trennung des Quecksilbers vom Selen nur eine Methode angegeben, die der Reduktion des Quecksilbers mit phosphoriger Säure in chlorwasserstoffsaurer Lösung. Ist die Flüssigkeit sehr verdünnt, so fällt bei längerem Stehen in der Kälte alles Quecksilber als Chlorür, dagegen kein Selen. Dieses fällt aus dem Filtrat durch Einleiten von Schwefeldioxyd. Wir erhielten auf diesem Wege bei der Analyse von Mercuriselenit, wie die folgende Tabelle zeigt, ganz unbrauchbare Werte:

Angew. Sbst.	Gef. HgCl	Gef. Hg	Ber. Hg	Gef. Se	Gef. Se	Ber. Se
g	g	%	%	g	%	%
0,6292	0,0552	7,45	61,13	0,5044	80,17	24,21
0,5708	0,0748	11,13	61,13	0,5046	88,40	24,21
0,6070	0,1080	15,15	61,13	0,5052	83,23	24,21

Das gefällte Selen zeigte schon äußerlich durch seine weißlich-graue Farbe, daß es in hohem Maße durch Mercurochlorid verunreinigt war. Es ergibt sich also das merkwürdige Resultat, daß Quecksilbersalze bei Gegenwart von seleniger Säure durch phosphorige Säure nicht vollständig reduziert werden, sondern erst beim Einleiten von Schwefeldioxyd mit dem Selen zusammen ausfallen.

Trennung durch Oxydation mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat.

Nun versuchten wir, unter Verzicht auf die Bestimmung des Quecksilbers, das Selen durch Schmelzoperationen zu

bestimmen. Erhitzt man Selen oder Selenverbindungen sehr langsam mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat, so geht es in Selenat über, das von den gleichzeitig gebildeten Metallcarbonaten oder -oxyden durch Auslaugen mit Wasser getrennt werden kann. Die Lösung wird mit Chlorwasserstoffsäure stark angesäuert, bis zum Aufhören der Chlorentwicklung gekocht und die gebildete selenige Säure durch Einleiten von Schwefeldioxyd reduziert. Auch hier erhielten wir ganz ungenügende Resultate:

Angew. Substanz [$HgSeO_3$] g	Gef. Se g	Gef. Se %	Ber. Se %
1,1602	0,1530	13,19	24,21
1,0810	0,2150	20,35	24,21
0,5686	0,0322	5,66	24,21

Als Bariumselenat läßt sich Selen nicht bestimmen, wie schon lange bekannt ist (vergl. Rose-Finkener, Lehrbuch der analytischen Chemie).

Trennung durch Schmelzen mit Kaliumcyanid.

Beim Schmelzen von Selen und Selenverbindungen mit Kaliumcyanid im Wasserstoffstrom bildet sich Kaliumselencyanid. Hieraus kann durch Lösen in Wasser, kurzes Kochen [zur Zerstörung von etwa gebildetem Selenkalium] und Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure das Selen metallisch abgeschieden werden. Auch diese Methode versagte.

Trennung durch Oxydation mit Ammoniumpersulfat.

Endlich gelangten wir zum Ziel durch Anwendung einer erst kürzlich von Brauner und Kuzma[1]) angegebenen Methode zur Trennung des Quecksilbers vom Tellur, die wieder einer Methode Bunsens[2]) zur Trennung des Arsens vom

[1]) Ber. **40**, 3362 [1907].
[2]) Ann. Chem. Pharm. **192**, 305 [1878].

Antimon nachgebildet ist. Versetzt man nämlich eine Lösung, die Antimonat und Arsenat enthält, mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser und vertreibt sofort den Überschuß des H_2S durch einen Luftstrom, so fällt alles Antimon als Pentasulfid aus, während Arsen in Lösung bleibt. Unter gleichen Umständen erhält man aus einer zweiwertiges Quecksilber und Tellursäure enthaltenden Lösung nur Quecksilber, und wir fanden, daß Selen sich dem Tellur gleich verhält. Brauner und Kuzma oxydieren mit Persulfat, dessen Überschuß sie durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Kochen entfernen, und vertreiben den gelösten Schwefelwasserstoff nicht durch Luft, sondern durch Kohlendioxyd. Wir adoptierten diese Abänderungen gleichfalls und erhielten, sobald auf sehr sorgfältiges Auswaschen des Mercurisulfids geachtet wurde, für Quecksilber teils sehr gute, teils befriedigende Werte [s. untenstehende Tabelle].

Ein Gehalt der Lösung an Chlorionen, ob aus der Substanz stammend oder als Lösungsmittel angewendet, stört durchaus nicht; dieselben werden, wenn nur ein genügender Überschuß des Oxydationsmittels zugegen ist, zu Chlor oxydiert und durch das nachfolgende Kochen entfernt.

Merkwürdigerweise gelang es uns aber nicht, aus dem Filtrat vom Mercurisulfid das Selen quantitativ abzuscheiden, obgleich wir mehrere Methoden anwandten. Dieselben sind in der Tabelle angegeben. Daselbst bedeutet:

I. Mit Kaliumchlorid auf ein kleines Volumen eingekocht, mit SO_2 unter Druck gefällt.

II. Nach Zusatz von Kaliumjodid auf ein kleines Volumen eingekocht, mit SO_2 unter Druck gefällt.

III. Nach Zusatz von Kaliumjodid auf ein Volumen von 400 ccm gebracht und längere Zeit gekocht (Peirce[1]).

IV. Mit Kaliumjodid bis zum Auftreten von Joddämpfen eingedampft, etwas [auf 75—100 ccm] verdünnt, bis zur Entfärbung gekocht.

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. **12**, 409.

Die Methode wurde erprobt an Lösungen, die bekannte Mengen Mercurichlorid und Selendioxyd enthielten. Erstere gab beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in 50 ccm

0,2902 g und 0,2906 g,
im Mittel 0,2904 g HgS,

die Selendioxydlösung durch Reduktion mit Schwefeldioxyd in 50 ccm

0,2050 g und 0,2058 g,
im Mittel 0,2054 g Se.

Für jeden Versuch wurden je 50 ccm der beiden Lösungen vereinigt.

Nr.	Gef. HgS	Differenz	Gef. Se	nach Methode	Differenz
1	0,2932	+ 0,0028	0,1054	I	— 0,1000
2	0,2914	+ 0,0010	0,1150	I	— 0,0904
3	0,2938	+ 0,0034	0,2068	II	+ 0,0014
4	0,2906	+ 0,0002	0,2270	II	+ 0,0216
5	—	—	0,2216	III	+ 0,0162
6	0,2938	+ 0,0034	0,2090	IV	+ 0,0036
7	0,2920	+ 0,0016	0,2194	IV	+ 0,0140
8	0,2914	+ 0,0010	0,1920	IV	— 0,0134
9	0,2916	+ 0,0012	0,1892	IV	— 0,0162

Einen Grund für das Versagen dieser Methoden vermögen wir nicht anzugeben, mußten vielmehr auf eine Bestimmung des Selengehalts überhaupt verzichten.

Die Abscheidung und Bestimmung des Quecksilbers gestaltete sich also folgendermaßen. 25 ccm der schwach salzsauren Lösung wurden in einem Erlenmeyer mit etwas Wasser verdünnt und zu der auf dem Wasserbade befindlichen Lösung einige Gramme Ammoniumpersulfat, also ein reichlicher Überschuß, in nicht zu verdünnter Lösung portionenweise hinzugegeben. Nach halbstündigem Stehen wurde mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und bis zum Aufhören der Gasentwicklung bezw. Verschwinden des Chlorgeruchs gekocht. Nach dem Erkalten wurden 100 ccm gesättigten Schwefelwasserstoffwassers hinzugegeben und sofort ein sehr lebhafter Kohlensäurestrom eingeleitet. War der überschüssige Schwefelwasserstoff einmal vertrieben, so war

selbst nach längerem Stehen ein Mitausfallen von Selensulfid nicht zu befürchten. Das Quecksilbersulfid wurde durch Dekantation sorgfältig ausgewaschen, im Goochtiegel gesammelt und bei 100° getrocknet.

Auch die

Halogenbestimmungen

mißlangen. Beim Hinzufügen von Silbernitrat bildeten sich wahrscheinlich Silbersalze der komplexen Anionen, die selbst durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf 350° nicht zerlegbar waren. Jedenfalls zeigte schon das Aussehen des Niederschlags, daß er höchstens zum Teil aus Halogensilber bestand. So wurden aus dem Salz $HgSeO_3$, $HgBr_2$ erhalten:

Angewandte Substanz g	Niederschlag g	Gef. Br %	Ber. Br %
0,2492	0,2482	42,37	23,39
0,5398	0,4244	34,24	23,39
0,3572	0,3246	38,67	23,39

Der Versuch, das Quecksilber durch Kaliumhydroxyd zu entfernen, erwies sich als erfolglos; es fielen nur minimale Mengen Mercurioxyd aus.

Ebenso negativ verliefen die Versuche, das Halogen durch Oxydieren der Substanz mit Mangandioxyd oder Kaliumdichromat und Schwefelsäure im Bunsenschen Apparate zu bestimmen; die vorgelegte Jodkaliumlösung wurde höchstens schwach gelblich gefärbt.

Sehr glatt hingegen verlief die

Alkalibestimmung.

Hierzu wurde die Lösung etwas stärker angesäuert, Quecksilber und Selen zusammen durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, die Sulfide abfiltriert und im Filtrat das Alkali als Sulfat bestimmt.

Zusammenfassung der Resultate.

In der vorliegenden Arbeit sollten einige Komplexverbindungen selenhaltiger Anionen dargestellt und untersucht und mit analogen, schwefelhaltigen Verbindungen verglichen werden. Es sollte hierdurch festgestellt werden, inwiefern die Beständigkeit komplexer Anionen durch den Ersatz des Schwefels durch Selen verändert wird.

Es wurden zu diesem Zweck 1. Metallselencyanide, 2. quecksilberselenigsaure Salze dargestellt und mit den entsprechenden Schwefelverbindungen verglichen.

I. Die Alkaliselencyanide bilden stark komplexe Verbindungen mit Quecksilber, die in ihrer Zusammensetzung den Rhodanverbindungen vollständig entsprechen. Es wurden hier die folgenden Verbindungen zum größten Teil zum ersten Male neu dargestellt und analytisch untersucht:

$$Hg(SeCN)_2,$$
$$Hg{<}^{Cl}_{SeCN},$$
$$KHg(SeCN)_3,$$
$$K_2Hg(SeCN)_4,$$
$$CoHg(SeCN)_4,$$
$$ZnHg(SeCN)_4,\ H_2O.$$

Diese Verbindungen verhalten sich vollständig wie die entsprechenden Rhodanide, und es konnte für das Kaliumsalz $K_2Hg(SeCN)_4$ durch Leitfähigkeitsbestimmungen auch die Komplexität in wäßriger Lösung nachgewiesen werden.

Während das Rhodanion mit zweiwertigem Kobalt und dreiwertigem Chrom sehr stark komplexe Anionen bildet, konnten vom Selencyanidion entsprechende Verbindungen im festen Zustande nicht isoliert werden. Aus der Farbe der bei diesem Versuch erhaltenen Lösungen konnte zwar gefolgert werden, daß dieselben zwar in geringer Konzentration sich bilden, doch daß sie auch in jedem Falle wesentlich unbeständiger sind.

II. Die Alkalisulfite bilden mit zweiwertigem Quecksilber stark komplexe Verbindungen, deren Beständigkeit in Lösung durch eine Arbeit von Barth nachgewiesen ist. Die selenige

Säure bildet, wie hier gezeigt werden konnte, zum Teil analoge Salze. Es wurden hier die folgenden Verbindungen dargestellt:

$$HgSeO_3,$$

$$Hg<\begin{matrix}SeO_3Na\\SeO_3Na\end{matrix},$$

$$Hg<\begin{matrix}Cl\\SeO_3Na\end{matrix}, \ 2\ aq,$$

$$Hg<\begin{matrix}Br\ Br\\SeO_3\end{matrix}>Hg.$$

Die Quecksilberselenite enthalten ein wesentlich schwächer komplexes Anion wie die entsprechenden Schwefelverbindungen. Dies konnte sowohl aus dem rein chemischen Verhalten der Salze wie durch Löslichkeitsbestimmungen von Quecksilberselenit in Alkaliselenitlösung nachgewiesen werden.

III. Aus dieser Versuchsreihe ist zu folgern, daß, während die Neigung zur Bildung von Komplexen in manchen Verbindungen durch Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel wesentlich zunimmt, wie das Verhalten der Rhodanwasserstoffsäure im Vergleich zur Cyansäure oder der Thioschwefelsäure im Vergleich zur Schwefelsäure lehrt, der Ersatz des Schwefels durch Selen weiterhin die Neigung zur Bildung komplexer Ionen herabsetzt.

Folgerungen über die Strukturformel der selenigen Säure im Vergleich zu den für die schweflige Säure gemachten Annahmen lassen sich aus den hier gemachten Beobachtungen nicht ziehen.

IV. Es wurde versucht, analytische Methoden zur Bestimmung des Quecksilbers und Selens neben einander, über die bisher Angaben in der Literatur nicht existieren, auszuarbeiten. Es gelang, eine brauchbare Methode zur Bestimmung des Quecksilbers neben Selen zu ermitteln, während die Versuche zur Bestimmung des Selens neben Quecksilber bisher zu einem brauchbaren Resultate nicht führten.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 1906 bis zum Februar 1908 im „Wissenschaftlich-Chemischen Laboratorium Berlin N.“ ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Hrn. Privatdozenten Prof. Dr. A. Rosenheim, spreche ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für seine liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen herzlichsten Dank aus.

Säure bildet, wie hier gezeigt werden konnte, zum Teil analoge Salze. Es wurden hier die folgenden Verbindungen dargestellt:

$$HgSeO_3,$$

$$Hg<\begin{matrix}SeO_3Na\\SeO_3Na\end{matrix},$$

$$Hg<\begin{matrix}Cl\\SeO_3Na\end{matrix}, \ 2\ aq,$$

$$Hg<\begin{matrix}Br\ Br\\SeO_3\end{matrix}>Hg.$$

Die Quecksilberselenite enthalten ein wesentlich schwächer komplexes Anion wie die entsprechenden Schwefelverbindungen. Dies konnte sowohl aus dem rein chemischen Verhalten der Salze wie durch Löslichkeitsbestimmungen von Quecksilberselenit in Alkaliselenitlösung nachgewiesen werden.

III. Aus dieser Versuchsreihe ist zu folgern, daß, während die Neigung zur Bildung von Komplexen in manchen Verbindungen durch Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel wesentlich zunimmt, wie das Verhalten der Rhodanwasserstoffsäure im Vergleich zur Cyansäure oder der Thioschwefelsäure im Vergleich zur Schwefelsäure lehrt, der Ersatz des Schwefels durch Selen weiterhin die Neigung zur Bildung komplexer Ionen herabsetzt.

Folgerungen über die Strukturformel der selenigen Säure im Vergleich zu den für die schweflige Säure gemachten Annahmen lassen sich aus den hier gemachten Beobachtungen nicht ziehen.

IV. Es wurde versucht, analytische Methoden zur Bestimmung des Quecksilbers und Selens neben einander, über die bisher Angaben in der Literatur nicht existieren, auszuarbeiten. Es gelang, eine brauchbare Methode zur Bestimmung des Quecksilbers neben Selen zu ermitteln, während die Versuche zur Bestimmung des Selens neben Quecksilber bisher zu einem brauchbaren Resultate nicht führten.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 1906 bis zum Februar 1908 im „Wissenschaftlich-Chemischen Laboratorium Berlin N.“ ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Hrn. Privatdozenten Prof. Dr. A. Rosenheim, spreche ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für seine liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen herzlichsten Dank aus.

Lebenslauf.

Ich, Max Pritze, römisch-katholischer Religion, wurde am 11. April 1885 als Sohn des städtischen Lehrers Joh. Pritze zu Berlin geboren. Bis zu meinem neunten Lebensjahre besuchte ich die 37. Gemeindeschule, dann das Luisenstädtische Gymnasium hierselbst, das ich Oktober 1903 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

In den neun Semestern meiner Studienzeit, die ich in Berlin und Charlottenburg verbrachte, beschäftigte ich mich mit Chemie, Physik, Mathematik, Technologie, Maschinenkunde und Philosophie.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen der Herren Dozenten:

In Berlin: Biedermann, Blasius, Dessoir, Drude, Fock, Gabriel, Grüneisen, Harries, Knoblauch, Koppel, Lehmann-Filhés, Eugen Meyer, R. J. Meyer, Nernst, Richards, Rosenheim, H. A. Schwarz, van't Hoff, Warburg, Wehnelt, Wichelhaus.

In Charlottenburg: Liebermann, Schuberg.

Allen meinen verehrten Lehrern werde ich stets zu besonderem Danke verpflichtet sein.

Mein Verbandexamen bestand ich im Wintersemester 1906 im Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Charlottenburg.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 4. Juni 1908.